硒化银的溶剂热法制备及热电性能研究

谢正川，高　杰，刘呈燕，程怡然，余中海，张忠玮，李佳慧，苗　蕾

（桂林电子科技大学 材料科学与工程学院，广西 桂林　541004）

摘　要：为了采用一种能耗低且耗时短的方法制备高性能的硒化银（Ag_2Se）基热电材料，选择以乙二胺为溶剂，硝酸银（$AgNO_3$）和单质硒（Se）为原材料，采用溶剂热法合成不同银硒摩尔配比（n_{AgNO_3}/n_{Se}）的硒化银粉体后，再经过放电等离子体烧结（SPS）制备成块体。利用X射线衍射（XRD）与扫描电子显微镜（SEM）对样品进行物相分析及微观形貌观察，利用热电性能测试系统对样品的热电性能进行测试，通过模拟计算与热电发电器件的实际输出电压测试验证样品的性能。结果表明，随着n_{AgNO_3}/n_{Se}的增大，硒化银粉体中第二相Ag单质的衍射峰增强，有利于优化样品的载流子输运特性。当n_{AgNO_3}/n_{Se}为2∶1时，所得样品具有最佳的室温热电性能，即在303 K时的热电优值（zT）约为0.74。当n_{AgNO_3}/n_{Se}为1.9∶1时，所得样品在393 K时取得最大zT值，约为1.07，其在303～393 K之间的平均zT值约为0.82。模拟计算与热电发电器件的实际输出电压测试都表明，实验制备的硒化银块体具有替代N型Bi_2Te_3基热电材料的潜力。

关键词：硒化银；溶剂热法；银硒摩尔比；热电性能；热电器件

中图分类号：O472　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-808X(2022)04-0297-08

Solvothermal preparation of silver selenide and its thermoelectric properties

XIE Zhengchuan, GAO Jie, LIU Chengyan, CHENG Yiran, YU Zhonghai, ZHANG Zhongwei, LI Jiahui, MIAO Lei

(School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: To adopt a low energy consumption and short time-consuming method, high-performance silver selenide (Ag_2Se) based thermoelectric materials was prepared. The different silver-selenium molar ratios (n_{AgNO_3}/n_{Se}) silver selenide powder was synthesized by solvothermal method using ethylenediamine as the solvent, silver nitrate ($AgNO_3$) and elemental selenium (Se) as raw materials. After spark plasma sintering (SPS) process, the block was obtained. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were used to conduct phase analysis and microscopic morphology observation of the sample. The thermoelectric performance test system was used to test the pyroelectric performance of the sample. The performance of the sample was verified by simulation calculation and actual output voltage test of thermoelectric power generation device. The results shows that with the increase of n_{AgNO_3}/n_{Se}, the diffraction peak of the second phase Ag element in the silver selenide powder increases, which is beneficial to optimize the carrier transport characteristics of the sample. The highest thermoelectric figure of merit (zT) about 0.74 at room temperature is obtained when the n_{AgNO_3}/n_{Se} is 2∶1. A maximum zT of 1.07 is achieved at 393 K and its average zT value (zT_{avg}) during 303 K～393 K is about 0.82 when the n_{AgNO_3}/n_{Se} is 1.9∶1. Simulation calculation and actual output voltage test of thermoelectric power generation show that the experimentally prepared silver selenide bulk thermoelectric material is promising to replace N-type Bi_2Te_3 based thermoelectric material.

Key words: silver selenide; solvothermal; mole ratio of silver to selenium; thermoelectric performance; thermoelectric device

随着人类社会的高速发展，世界人口的快速增长，工业化进程的不断加快，人类对能源的需求不断增加，对能源的依赖性也在不断提高。令人遗憾的是，传统的能源供应中约有90%依靠的是煤炭、石油、天然气等不可再生的化石燃料，这些传统能源在使用过程中约有2/3的能量都以热能的形式被浪费掉，而且其燃烧还会对环境造成一定污染，寻找可替代化石燃料的清洁能源和建设可持续发展的社会已

收稿日期：2021-03-09

基金项目：国家自然科学基金(51801040，51961011，51772056)；广西自然科学基金(2018GXNSFAA294135)

通信作者：刘呈燕(1985－)，男，副教授，博士，研究方向为热电转换材料与器件。E-mail：chengyanliu@guet.edu.cn

引文格式：谢正川，高杰，刘呈燕，等. 硒化银的溶剂热法制备及热电性能研究[J]. 桂林电子科技大学学报，2022，42(4)：297-304.

成为 21 世纪全球的主题之一[1-3]。热电转换技术能利用热电材料的泽贝克(Seebeck)效应和佩尔捷(Peltier)效应直接实现热能与电能之间的相互转化,既可以利用工业余热、汽车尾气废热等传统低品位热能以及地热能、太阳能等新型热能实现温差发电,又可以利用电能实现固态制冷(热)[4],为人类提供了一种清洁利用能源的有效方式。由于热电材料具有易于小型化和柔性化,运行时无噪音、无污染和稳定性强等优点,正日益受到关注。但是,热电材料的应用至今还处于小众市场阶段,主要问题是其能量转换效率还不够高。热电材料的能量转换效率通常用无量纲的热电优值 $zT=S^2\sigma T/\kappa$ 进行综合评估。其中,S 为泽贝克系数;σ 为电导率;T 为热电材料工作环境的绝对温度;κ 为总热导率;$S^2\sigma$ 为功率因子(PF)。热电材料的 zT 值越大,表示其能量转换效率越高,热电性能也就越好。然而,决定热电材料性能的 3 个参数(S、σ 和 κ)之间因材料的载流子浓度而相互耦合,σ 的提升往往会引起 S 的减小和 κ 的增大。因此,要提高热电材料的性能,必须对相互耦合的热电性能参数进行协同优化,尽量使热电材料同时具有高的 PF 和低的 κ[5-9]。

目前,能商业化应用的近室温热电材料主要是 Bi_2Te_3 基热电材料[10-11]。虽然 Bi_2Te_3 基热电材料在室温附近具有比较优异的热电性能[10],但是其组成元素 Te 的价格昂贵、资源稀缺且毒性较大[12]。因此,寻找一种高性价比的热电材料来替代 Bi_2Te_3 基热电材料极具研究价值。研究发现,β-Ag_2Se 是一种窄带隙半导体,在 0 K 时的带隙为 0.07 eV,在 407 K 附近会由正交相的 β-Ag_2Se 转变为具有超离子特性的立方相 α-Ag_2Se[13-18]。β-Ag_2Se 在室温下具有本征高 σ 和低 κ[16],其组成元素 Se 比 Te 的价格便宜且毒性低[12],而且 Se 在地球中的含量比较高,故 β-Ag_2Se 是一种极具开发潜力的近室温 N 型热电材料,有望替代 N 型 Bi_2Te_3 基热电材料。现已报道的 Ag_2Se 基热电材料往往采用熔融法[15,19]、球磨法[20-21]以及长时间的高温热处理[17]来制备,实验周期较长且能源消耗较大。湿化学法制备硒化银的研究往往在湿化学合成阶段引入外源元素来掺杂[22-23],实验步骤较为繁琐。此外,现有研究多集中于对硒化银块体材料的热电性能进行优化,对其热电发电器件输出性能的报道较少。

因此,以乙二胺为溶剂,$AgNO_3$ 和单质 Se 为原材料,采用温度较低且反应时间较短的溶剂热法合成不同 n_{AgNO_3}/n_{Se} 的硒化银粉体后,再经过 SPS 制备成块体。研究不同 n_{AgNO_3}/n_{Se} 对硒化银块体在 303~393 K 的热电性能的影响,并通过模拟计算与热电发电器件的实际输出电压测试对样品的性能进行验证,为硒化银基热电材料的进一步研究和器件化应用提供思路。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用的 $AgNO_3$(纯度为 99.8%)、Se 粉(纯度≥99.9%)、乙二胺(纯度>99%)均为上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;商业化 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 块体(P 型)和 $Bi_2Se_{0.5}Te_{2.5}$ 块体(N 型)均购买于常山县大江电器厂,2 种块体的长、宽、高相同,均分别为 2、2、4 mm,$Bi_2Se_{0.5}Te_{2.5}$ 块体在 300 K 时的 S、σ 和 κ 分别为 −228 $\mu V \cdot K^{-1}$、6.7×10^4 $S\cdot m^{-1}$ 和 1.1 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$。

1.2 块体制备

不同 n_{AgNO_3}/n_{Se} 的硒化银块体的制备流程如图 1 所示。

1)用电子天平称量 3.158 5 g Se 粉,按 n_{AgNO_3}/n_{Se} 为 1.9、2 和 2.1 的比例称量 $AgNO_3$,称量后的 $AgNO_3$ 放入容积为 500 ml 的聚四氟乙烯内衬,Se 粉放入容积为 100 ml 的烧杯。

2)将 100 ml 乙二胺倒入装有 $AgNO_3$ 的聚四氟乙烯内衬,并超声 30 min,形成溶液Ⅰ,将 50 ml 乙二胺倒入装有 Se 粉的烧杯,并搅拌 30 min,形成溶液Ⅱ,然后将溶液Ⅱ缓慢地倒入溶液Ⅰ。

3)取 200 ml 乙二胺,分数次清洗装溶液Ⅱ的烧杯,并将该洗涤液缓慢倒入溶液Ⅰ与溶液Ⅱ的混合溶液中,形成溶液Ⅲ。

4)将装有溶液Ⅲ的聚四氟乙烯内衬放在磁力搅拌器上,搅拌 15 min 后,装入不锈钢反应釜。

5)将装有溶液Ⅲ的不锈钢反应釜放入电热鼓风干燥箱,进行溶剂热反应。反应温度为 453 K,反应时间为 5 h。

6)待不锈钢反应釜随电热鼓风干燥箱冷却至室温后,将其取出,并将得到的产物倒出,用去离子水和无水乙醇交替离心洗涤 3~4 次后,放入真空干燥箱中干燥,在 353 K 的温度下保温 6 h 后,得到不同 n_{AgNO_3}/n_{Se} 的硒化银粉体。

7)将不同 n_{AgNO_3}/n_{Se} 的硒化银粉体采用 SPS 制备成块体,烧结时的温度为 473 K,压力为 30 MPa,保温时间为 5 min。

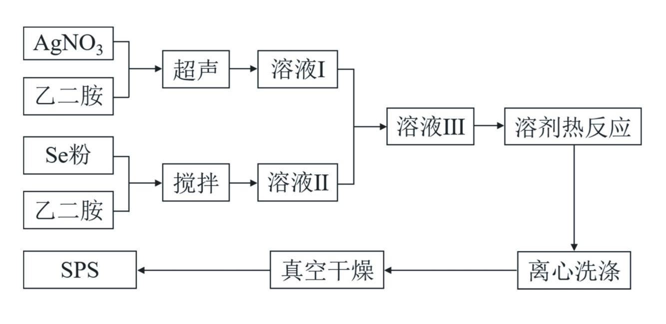


图 1　不同 n_{AgNO_3}/n_{Se} 的硒化银块体的制备流程

1.3　块体工作尺寸模拟优化与热电发电器件制备

单个块体工作尺寸的模拟优化过程为：在 Comsol 多物理场模拟软件中构建物理场为热电效应的 3D 模型，将实验制备的硒化银块体和商业化的 $Bi_2Se_{0.5}Te_{2.5}$ 块体的热电性能参数分别输入后模拟优化单个块体在温差（ΔT）为 16 K 时的工作尺寸。模拟场中的环境温度为 293.15 K，热端温度为 309.15 K，热电块体与环境之间为自然对流散热，当热电块体的高度改变时，冷端温度也随之改变，直至冷端温度与环境温度一致。

热电发电器件制备过程为：将实验制备的硒化银块体与商业化的 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 块体、商业化的 $Bi_2Se_{0.5}Te_{2.5}$ 块体与 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 块体分别组装成由 2 对热电臂构成的热电发电器件。其中，单个块体的长、宽、高分别为 2、2、4 mm。热电发电器件由 P 型块体和 N 型块体以热并联、电串联的形式构成，P 型块体与 N 型块体之间用铜箔（厚度为 0.04 mm，长、宽分别为 6、2 mm）连接，铜箔与块体之间用加热融化的锡丝焊接。

实验中，由于块体的长度和宽度设置为相同，只用宽度与高度 2 个参数对块体的工作尺寸进行描述。

1.4　样品表征与性能测试

采用 X 射线衍射仪（XRD，D8-ADVANCE，德国 Bruker AXS 公司）对样品进行物相分析。采用场发射扫描电子显微镜（SEM，Quanta 450FEG，美国 FEI 公司）观察样品的微观形貌。采用泽贝克系数/电阻率测试系统（ZEM-3，日本 Ulvac-Riko 公司）测试样品的泽贝克系数和电阻率。采用公式 $\kappa = dDC_P$ 计算样品的总热导率，其中：密度 d 采用阿基米德排水法测试；热扩散系数 D 采用激光导热系数测量仪（LFA467，德国 NETZSCH 集团）测试；比热容 C_P 采用 Dulong-Petit 定律计算值。采用霍尔效应测量系统（8404，美国 Lake Shore 公司）测试样品在室温下的载流子浓度和载流子迁移率。用万用表（12E+，美国 Fluke 公司）测试热电发电器件的输出电压。

2　结果与讨论

2.1　物相表征

图 2 为不同 n_{AgNO_3}/n_{Se} 的硒化银粉体和块体 XRD 图谱。从图 2(a)可看出，不同 n_{AgNO_3}/n_{Se} 的硒化银粉体衍射峰位置都与正交相的 β-Ag_2Se（PDF＃01-071-2410）和立方相的 Ag（PDF＃01-089-3722）相对应，这表明实验所合成的不同 n_{AgNO_3}/n_{Se} 的硒化银粉体中均存在 β-Ag_2Se 和第二相 Ag 单质；比较明显的是，随着 n_{AgNO_3}/n_{Se} 的增大，Ag 单质在 $2\theta = 38.121°$处的衍射峰强度逐渐增强，这可能是在溶剂热反应过程中硒源与银源并未完全按照既定的化学计量比反应[20]，未完全反应的硒溶解于乙二胺中并在离心洗涤时流失，而未参与反应的 Ag^+ 则被乙二胺还原为 Ag 单质后与反应合成的硒化银粉体共存。从图 2(b)可看出，不同 n_{AgNO_3}/n_{Se} 的硒化银块体在室温下的主相仍为正交相的 β-Ag_2Se（PDF＃01-071-2410）。与图 2(a)中不同 n_{AgNO_3}/n_{Se} 的硒化银粉体 XRD 图谱相比，不同 n_{AgNO_3}/n_{Se} 的硒化银粉体通过 SPS 制备成块体后，其 XRD 图谱中第二相 Ag 单质的衍射峰强度都有一定程度的减弱。特别地，n_{AgNO_3}/n_{Se} 为 1.9∶1和 2∶1的硒化银粉体通过 SPS 制备成块体后，它们的 XRD 图谱在 $2\theta = 38.121°$处并未出现第二相 Ag 单质的衍射峰，这可能是在 SPS 过程中 Ag^+ 的扩散损失造成的[17]。

2.2　微观形貌

图 3 为不同 n_{AgNO_3}/n_{Se} 的硒化银块体断面 SEM 图。从图 3 可看出，当 n_{AgNO_3}/n_{Se} 从 1.9∶1增大到 2.1∶1时，硒化银块体的断面 SEM 图中逐渐有白色颗粒析出，结合图 2(a)中的第二相 Ag 单质的存在，图 3 中析出的白色颗粒可能为单质 Ag。

2.3　热电性能

不同 n_{AgNO_3}/n_{Se} 的硒化银块体热电性能如图 4 所示。从图 4(a)、(b)可看出，在测试温度范围内，所有样品的 S 均显示为负值，这表明所有的样品均为 N 型半导体，电子为其主要载流子。随着测试温度的升高，S 的绝对值（$|S|$）和电阻率（ρ）均逐渐降低。例如，对于 n_{AgNO_3}/n_{Se} 为 2∶1的样品，随着测试温度的升高，其 $|S|$ 由 303 K 时的 135 $\mu V \cdot K^{-1}$ 降为 393 K 时的 90.9 $\mu V \cdot K^{-1}$，ρ 由 303 K 时的 0.695×10^{-5}

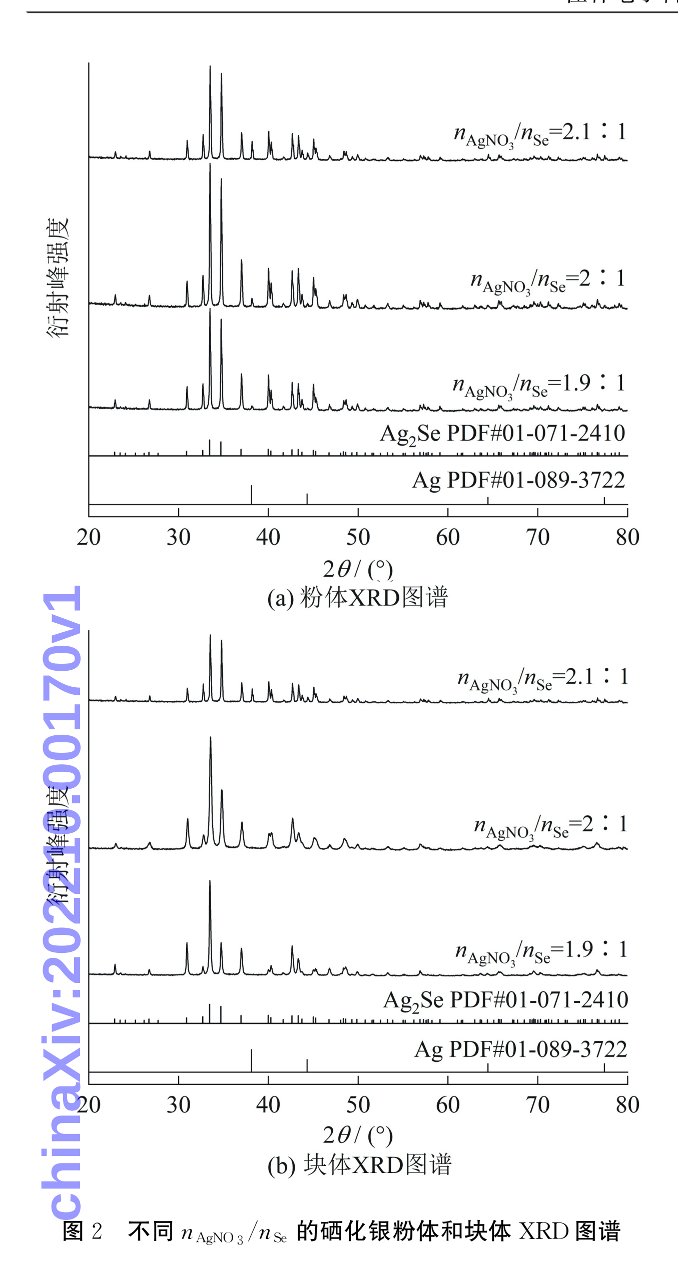
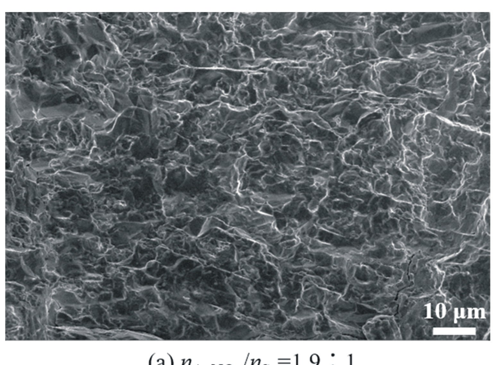
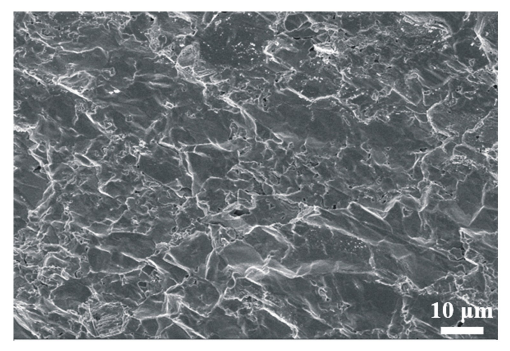


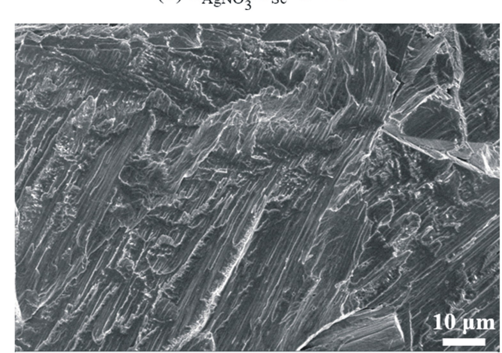
图 2　不同 n_{AgNO_3}/n_{Se} 的硒化银粉体和块体 XRD 图谱



(a) n_{AgNO_3}/n_{Se}=1.9∶1



(b) n_{AgNO_3}/n_{Se}=2∶1



(c) n_{AgNO_3}/n_{Se}=2.1∶1

图 3　不同 n_{AgNO_3}/n_{Se} 的硒化银块体断面 SEM 图

Ω•m 降为393 K 时的 0.313×10^{-5} Ω•m。在相同的测试温度下，随着 n_{AgNO_3}/n_{Se} 的增大，|S|和 ρ 均逐渐降低。例如，在 303 K 时，|S|由 155 μV•K^{-1}（$n_{AgNO_3}/n_{Se}=1.9$∶1）降为 135 μV•K^{-1}（$n_{AgNO_3}/n_{Se}=$ 2.1∶1），ρ 由 1.17×10^{-5} Ω•m（$n_{AgNO_3}/n_{Se}=1.9$∶1）降为 0.647×10^{-5} Ω•m（$n_{AgNO_3}/n_{Se}=2.1$∶1）。之所以发生以上变化，可能与样品的载流子浓度有关，对于简并半导体，其 S 可用 Mott 公式[24-26]

$$S=\frac{8k_B^2}{3eh^2}m\left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}}T \tag{1}$$

表示，

ρ 可表示为[27]

$$\rho=\frac{1}{\sigma}, \tag{2}$$

σ 可表示为[27]

$$\sigma=ne\mu, \tag{3}$$

其中：k_B 为玻尔兹曼常数；e 为电子电荷；h 为普朗克常量；m 为载流子有效质量；n 为载流子浓度；μ 为载流子迁移率。从式(1)～(3)可看出，热电材料的|S|与 ρ 都同其 n 成反比。当测试温度升高时，由于热电材料受本征热激发影响，其 n 会逐渐增大，故|S|和 ρ 会逐渐降低。从 4(c)可看出，随着 n_{AgNO_3}/n_{Se} 的增大，样品在室温下的 n 呈现增加趋势，μ 先增大后减小，故样品的|S|和 ρ 随 n_{AgNO_3}/n_{Se} 的增大而降低，可能是样品中第二相金属 Ag 单质含量增加而提供电子导致的。从图 4(d)可看出，由于 PF 是 S 与 σ 两者共同作用的结果，故对于 n_{AgNO_3}/n_{Se} 为 2∶1 和 2.1∶1的 2 个样品，它们的 PF 随温度升高呈先增大后减小的趋势。而对于 n_{AgNO_3}/n_{Se} 为 1.9∶1的样

品,其PF随温度的升高而不断增大,这主要得益于n_{AgNO_3}/n_{Se}为1.9∶1的样品的|S|在测试温度范围内比较稳定,降幅很小。在363 K以前,在相同的测试温度下,样品的PF随n_{AgNO_3}/n_{Se}的增大而增加。例如,在303 K时,PF由2 070 $\mu W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$($n_{AgNO_3}/n_{Se}$=1.9∶1)增大到2 830 $\mu W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$($n_{AgNO_3}/n_{Se}$=2.1∶1)。从图4(e)可看出,对于$n_{AgNO_3}/n_{Se}$为2∶1和2.1∶1的样品,其$\kappa$随温度的升高而增大,而$n_{AgNO_3}/n_{Se}$为1.9∶1的样品$\kappa$随温度的升高变化不大。在相同的测试温度下,随着$n_{AgNO_3}/n_{Se}$的增大,样品的$\kappa$增加。例如,在303 K时,随$n_{AgNO_3}/n_{Se}$的增大,$\kappa$从0.935 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$($n_{AgNO_3}/n_{Se}$=1.9∶1)增大到1.240

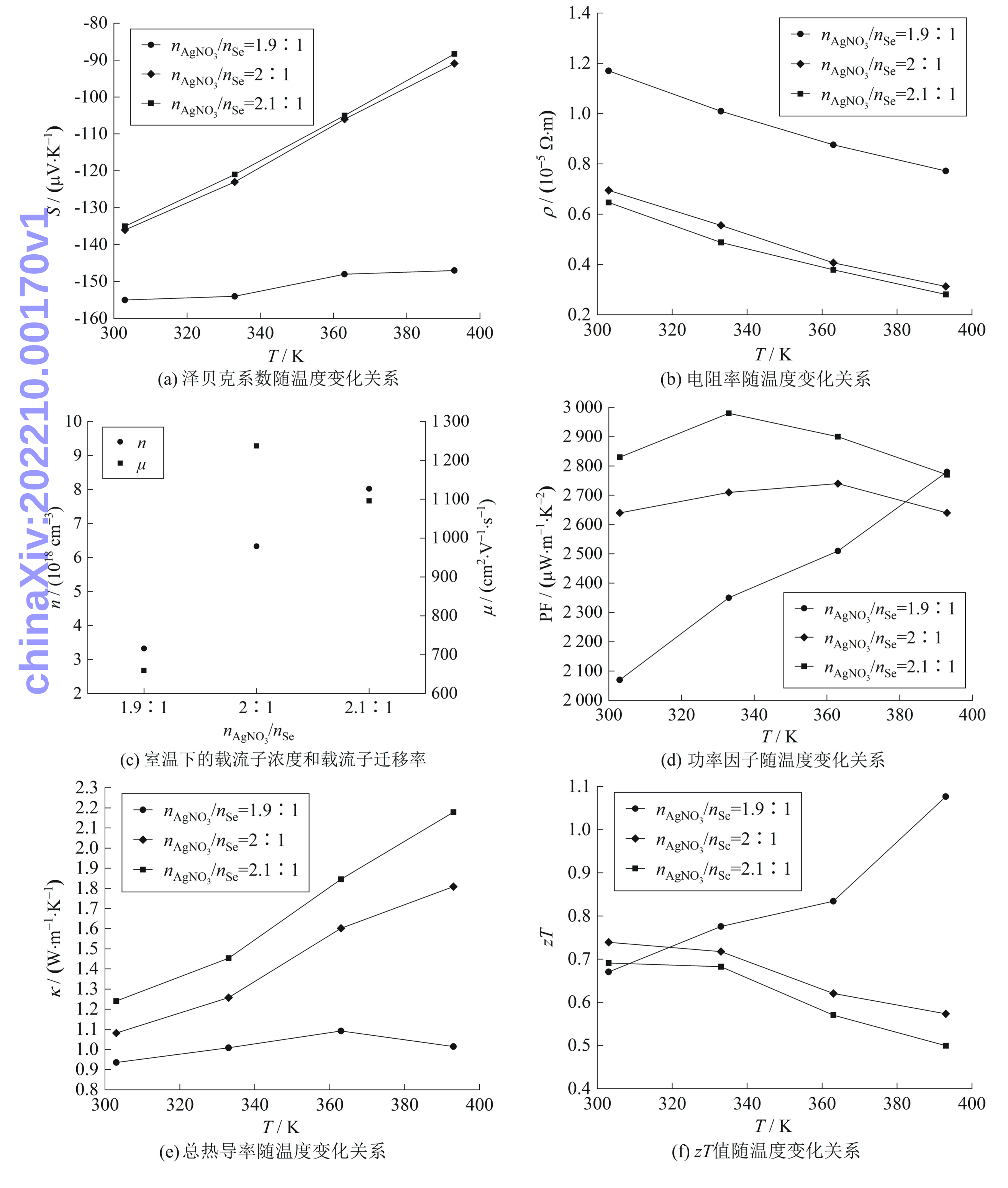


图4 不同n_{AgNO_3}/n_{Se}的硒化银块体热电性能

$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$($n_{AgNO_3}/n_{Se}=2.1:1$)。对于半导体,其 κ 主要由电子热导率(κ_e)和晶格热导率(κ_L)两部分组成,因硒化银的 κ_L 较低,约为 0.5 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} \pm 20\%$[16],故 κ_e 对 κ 的贡献较大,而 κ_e 可根据 Wiedemann-Franz 定律表示为[28]

$$\kappa_e = L\sigma T, \tag{4}$$

其中,L 为洛伦兹常数。由式(3)、(4)可知,样品的本征热激发和第二相 Ag 单质含量的增加引起的 n 增大会提高其 κ_e,从而使样品的 κ 增大。从图 4(f)可看出,对于 n_{AgNO_3}/n_{Se} 为 2:1和 2.1:1的样品,其 zT 值随温度的升高而先略微增大后减小。当 n_{AgNO_3}/n_{Se} 为 2:1时,所得样品具有最佳的室温热电性能,即在 303 K 时的 zT 值约为 0.74。n_{AgNO_3}/n_{Se} 为 1.9:1的样品 zT 值随温度的升高而增大,从 0.67(303 K)增大到 1.07(393 K),该样品在 303~393 K 的 zT_{avg}[29]计算式为

$$zT_{avg} = \frac{1}{T_H - T_C}\int_{T_C}^{T_H} zT\,dT, \tag{5}$$

其中,T_H、T_C 分别为测试温度范围内的最高温度和最低温度。经计算,该样品在 303~393 K 的 zT_{avg} 值约为 0.82。

2.4 器件性能

图 5、6、7 分别为不同宽度的 $Bi_2Se_{0.5}Te_{2.5}$、n_{AgNO_3}/n_{Se} 为 1.9:1和 2:1的硒化银块体模拟输出电压与其高度变化关系,其中 W 为块体宽度。从图 5 可看出,当 $Bi_2Se_{0.5}Te_{2.5}$ 块体的高度相同时,其模拟输出电压随宽度的增加而减小;当 $Bi_2Se_{0.5}Te_{2.5}$ 块体的宽度相同时,其模拟输出电压随着高度的增加而增大。从图 6、7 可看出,不同宽度的 n_{AgNO_3}/n_{Se} 为 1.9:1和 2:1的硒化银块体模拟输出电压随高度变化的规律与不同宽度的 $Bi_2Se_{0.5}Te_{2.5}$ 块体的模拟输出电压随高度变化的规律类似,但在相同条件下,n_{AgNO_3}/n_{Se} 为 1.9:1和 2:1的硒化银块体模拟输出电压略低于 $Bi_2Se_{0.5}Te_{2.5}$ 块体的模拟输出电压。图 8 为热电发电器件在室温下的输出电压随温差变化关系,其中:A 为 n_{AgNO_3}/n_{Se} 为 2:1的硒化银块体与 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 块体组装的热电发电器件;B 为商业化的 $Bi_2Se_{0.5}Te_{2.5}$ 块体与 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 块体组装的热电发电器件。从图 8 可看出,热电发电器件 A 与 B 在室温下的输出电压均随 ΔT 的增大而增大,且二者之间的输出电压相差不大,这表明实验合成的硒化银块体具有替代 N 型 Bi_2Te_3 基热电材料的潜力。

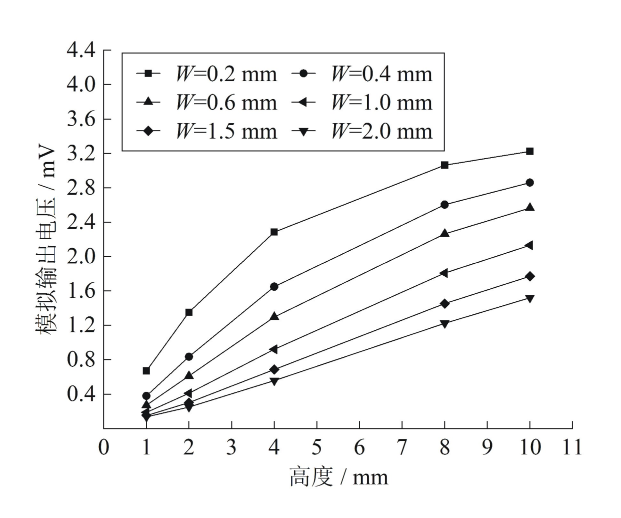


图 5 不同宽度的 $Bi_2Se_{0.5}Te_{2.5}$ 块体模拟输出电压与其高度变化关系

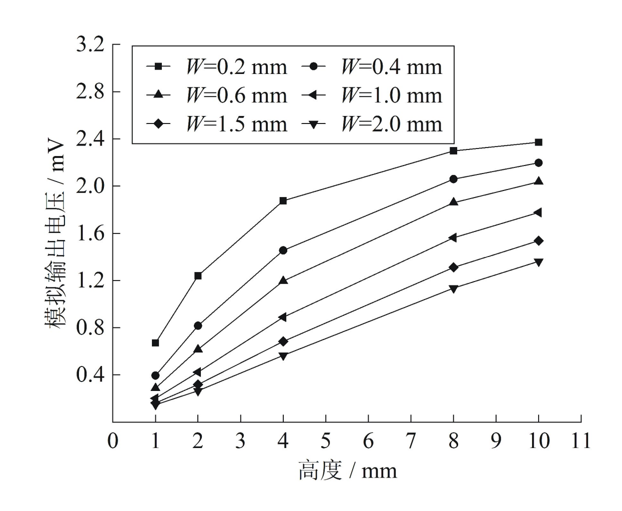


图 6 不同宽度的 n_{AgNO_3}/n_{Se} 为 1.9:1的硒化银块体模拟输出电压与其高度变化关系

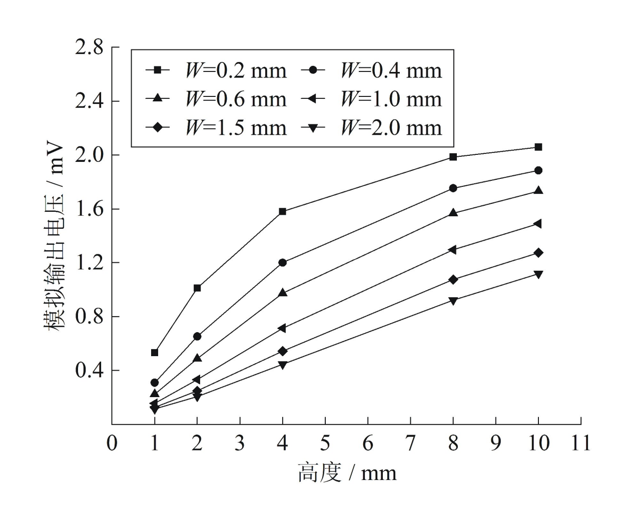


图 7 不同宽度的 n_{AgNO_3}/n_{Se} 为 2:1的硒化银块体模拟输出电压与其高度变化关系

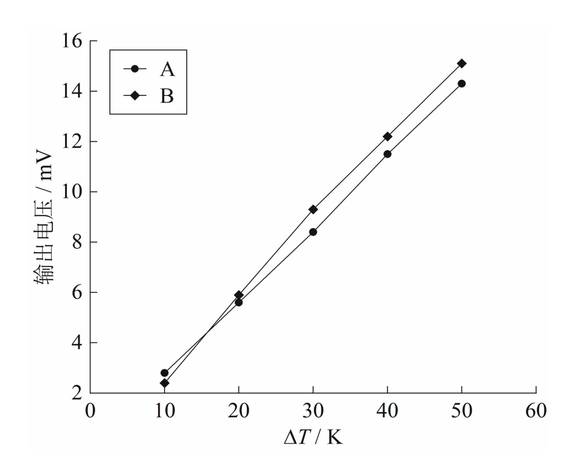


图 8　热电发电器件在室温下的输出电压随温差变化关系

3　结束语

1)采用溶剂热法+SPS 制备了不同 n_{AgNO_3}/n_{Se} 的硒化银块体,实验能耗较低,且耗时较短。

2)通过调控 n_{AgNO_3}/n_{Se},可以优化硒化银块体的载流子输运特性,从而对硒化银块体的热电性能进行优化。其中,n_{AgNO_3}/n_{Se} 为 2∶1的硒化银块体室温热电性能最佳,在室温下的 zT 值约为 0.74。n_{AgNO_3}/n_{Se} 为 1.9∶1的硒化银块体在 393 K 时取得最大 zT 值,约为 1.07,该样品在测试温度范围内的 zT_{avg} 约为 0.82。

3)模拟计算与热电发电器件的输出电压测试结果均表明,实验合成的硒化银块体具有替代 N 型 Bi_2Te_3 基热电材料的潜力,为硒化银基热电材料的进一步研究和器件化应用提供了思路。

参考文献:

[1] BISWAS K,HE J Q,BLUM I D,et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures[J]. Nature,2012,489(7416):414-418.

[2] YANG L,CHEN Z G,DARGUSCH M S,et al. High performance hermoelectric materials: progress and their applications [J]. Advanced Energy Materials, 2017,8(6):1701797.

[3] SNYDER G J,TOBERER E S. Complex thermoelectric materials[J]. Nature Materials,2008,7(2):105-114.

[4] IOFFE A F GELBTUCH A. Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling[M]. London: Infosearch Limited,1957:1-13,43-45.

[5] DRESSELHAUS M S,CHEN G,TANG M Y,et al. New directions for low-dimensional thermoelectric materials[J]. Advanced Materials, 2010, 19 (8): 1043-1053.

[6] TAN G J,ZHAO L D,KANATZIDIS M G. Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials[J]. Chemical Reviews, 2016, 116 (19): 12123-12149.

[7] ZHU T J,LIU Y,FU C G,et al. Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials[J]. Advanced Materials,2017,29(14):1605884.

[8] SHI X L,ZOU J,CHEN Z G. Advanced thermoelectric design:from materials and structures to devices[J]. Chemical Reviews,2020,120(15):7399-7515.

[9] 陈立东,刘睿恒,史迅. 热电材料与器件[M]. 北京:科学出版社,2018:1-9.

[10] ZHU B,LIU X,WANG Q,et al. Realizing record high performance in n-type Bi_2Te_3-based thermoelectric materials[J]. Energy and Environmental Science, 2020, 13:2106-2114.

[11] LI C,MA S,WEI P,et al. Magnetism-induced huge enhancement of room-temperature thermoelectric and cooling performance of p-type BiSbTe alloys[J]. Energy and Environmental Science,2020,13:535-544.

[12] Ge Z H,ZHAO L D,WU D,et al. Low-cost,abundant binary sulfides as promising thermoelectric materials [J]. Materials Today,2016,19(4):227-239.

[13] DALVEN R,GILL R. Energy gap in β-Ag_2Se[J]. Physcil Review,1967,159(3):645-649.

[14] JUNOD P,HEDIGER H,KILCHOR B,et al. Metal-non-metal transition in silver chalcogenides[J]. Philosophical Magazine,1977,36(4):941-958.

[15] FERHAT M,NAGAO, J. Thermoelectric and transport properties of β-Ag_2Se compounds[J]. Journal Applied Physics,2000,88(2):813-816.

[16] DAY T,DRYMIOTIS F,ZHANG T S,et al. Evaluating the potential for high thermoelectric efficiency of silver selenide[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013,1:7568-7573.

[17] MI W L,QIU P F,ZHANG T S,et al. Thermoelectric transport of Se-rich Ag_2Se in normal phases and phase transitions[J]. Applied Physics Letters,2014,104(13): 15.

[18] DING Y F,QIU Y,CAI K F,et al. High performance n-type Ag_2Se film on nylon membrane for flexible thermoelectric power generator[J]. Nature Communications,2019,10(1):841.

[19] DRYMIOTIS F,DAY T W,BROWN D R,et al. Enhanced thermoelectric performance in the very low thermal conductivity $Ag_2Se_{0.5}Te_{0.5}$[J]. Applied Physics Letters,2013,103:143906.

[20] LEE C,PARK Y H,HASHIMOTO H. Effect of nonstoichiometry on the thermoelectric properties of a Ag_2Se alloy prepared by a mechanical alloying process

[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(2): 645.

[21] CHEN J, SUN Q, BAO D Y, et al. Hierarchical structures advance thermoelectric properties of porous n-type β-Ag_2Se[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12: 51523-51529.

[22] LU Y, QIU Y, CAI K F, et al. Ultrahigh power factor and flexible silver selenide-based composite film for thermoelectric devices[J]. Energy and Environmental Science, 2020, 13: 1240-1249.

[23] LI D, ZHANG J H, LI J M, et al. High thermoelectric performance for an Ag_2Se-based material prepared by a wet chemical method[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2020, 4(3): 875-880.

[24] CUTLER M, LEAVY J F, FITZPATRICK R L. Electronic transport in semimetallic cerium sulfide[J]. Physical Review, 1964, 133(4A): A1143-A1152.

[25] LIU C Y, HUANG Z W, WANG D H, et al. Dynamical Ag-intercalation with $AgSnSe_2$ nano-precipitates in Cl-doped polycrystalline $SnSe_2$ toward ultra-high thermoelectric performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 9761-9772.

[26] WANG X X, LIU C Y, CHEN J L, et al. Synergistically optimizing the thermoelectric properties of polycrystalline Ag_8SnSe_6 by introducing additional Sn[J]. CrystEngComm, 2020, 22: 248-256.

[27] 刘恩科，朱秉生，罗晋生. 半导体物理学[M]. 7 版. 北京：电子工业出版社，2013：93-94.

[28] SOOTSMAN J R, CHUNG D Y, KANATZIDIS M G. New and old concepts in thermoelectric materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 48(46): 8616-8639.

[29] LIANG J S, YANG H Q, LIU C Y, et al. Realizing a high zT of 1.6 in n-type Mg_3Sb_2-based zintl compounds through Mn and Se codoping[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12(19): 21799-21807.

编辑：张所滨